



TITLE:

# イオン化されたドナー対のESR(II)

AUTHOR(S):

康, 舜沢

---

CITATION:

康, 舜沢. イオン化されたドナー対のESR(II). 物性研究 1967, 7(5): 399-410

ISSUE DATE:

1967-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/85982>

RIGHT:

## イオン化されたドナー対の ESR (II)

康 舜 沢 (京大・理)

(1967年1月28日受理)

### § 1

前論文 (物性研究 vol.5, No.4 P209 ~ 218: これを以後論文(I)とよぶことにする) で、イオン化されたドナー対というものの定義を行い、その ESR スペクトルへの寄与がいかなるものであるかをしらべた。

(I)での主要な結論はイオン化されたドナー対の ESR スペクトルは孤立したドナーによる hyperfine line の位置 (これを  $\pm A$  とあらわしておく) のみでなく、いろいろなイオン化されたドナー対 (resonance energy  $W$  および対間のポテンシャル差  $V$  のちがうもの) に応じて  $\pm 4A$  の間にスペクトルが分布しているということであつた。いろいろな対のうち homo polar なもののスペクトルは 0 および  $\pm 4A$  の方へ偏より、polar な対のスペクトルは孤立したドナーによる hyperfine line の位置  $\pm A$  の方へ偏よるということがわかつた。

実験的に中間濃度あたりで鋭い hyperfine line のみでなくそれらをぬつて連続に分布した broadbackground line の存在が確かめられていてその origin が何であるかということは明らかにされていなかつた。上でえられたイオン化されたドナー対の ESR に関する知見はそれがこの broadbackground line との関連があることを予想させる。そこでまずイオン化されたドナー対の ESR が broadbackground line のもとであるかどうかということとはさておいて、イオン化されたドナー対の集合によつて形成される resonance line の総体がどのようなものであるかということをしらべてみる必要がある。

この論文(II)ではイオン化されたドナー対の集合による ESR line の intensity を計算しその結果を検討する。但しこの論文(II)の範囲ではドナー電子と格子振動との相互作用の結果おこるドナー電子の hopping motion を無視し

康舜沢

てドナー電子の波動函数は対間に static に分布しているとして計算する。

## § 2 イオン化されたドナー対の分布

majority impurity P の濃度を  $N_D$ , minority impurity (compensator) の濃度を  $N_{min}$  とし、 $N_{min}/N_D = K$  とあらわす。今の場合  $K < 1$  を満す。

単位体積あたりの試料では compensator が  $N_{min}$  個含まれており、したがって  $N_{min}$  個のイオン化されたドナー対が形成されうる。そこでこの単位体積の試料を  $N_{min}$  個の等体積

$$v_{cell} = 1/N_{min} \quad (1)$$

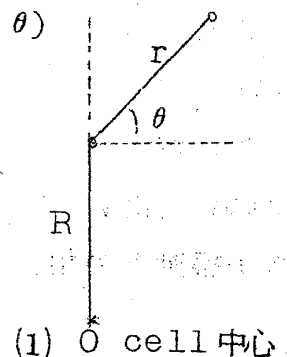
の球状 cell に分割して考える。各 cell の半径は

$$R_0 = 1/\left(\frac{4}{3}\pi N_D K\right)^{1/3} \quad (2)$$

で与えられる。イオン化されたドナー対は cell の中に 2 個以上のドナーが含まれた場合に形成されうる。cell の中心に最も近いドナーが中心にあるアクセプターにより compensate され、このドナーとそれに最も近いドナーとでイオン化されたドナー対を形成することになる。ここで中心のアクセプターとそれに最も近い距離にあるドナーとの距離を  $R$ 、このドナーと対を形成するそれに最も近いドナーとの距離を  $r$  で表わすことにする。 $r$  は対間の距離をあらわす。そうするとイオン化されたドナー対の空間的な配置は  $R$  と  $r$  およびベクトル  $R$  と  $r$  との相対的な方向によつて完全にきまる。ここで  $R$  と  $r$  との相対的な角度について、 $R$  に関する  $r$  の回転角のちがうドナー対は物理的な性質については何ら異るところがなく、極角( $\theta$ )のみが結果にきいてくるものと仮定する。そうすればイオン化されたドナー対の空間的配置は  $(R, r, \theta)$  の三つの変数であらわされることになる。

後の便宜のためにここでの  $\theta$  の代りに  $\frac{\pi}{2} - \theta$  をあらためて  $\theta$  とおくことにする。(図(1)参照)

そうすれば次に  $N_{min}$  個のイオン化されたドナー対の



ちで  $R, r$  および  $\theta$  がそれぞれ  $R$  と  $R+dR$ ,  $r$  と  $r+dr$ , および  $\theta$  と  $\theta+d\theta$  との間の値をとる対の数

$$N_{\min} f(R, r, \theta) dR dr d\theta,$$

いいかえればイオン化されたドナー対の分布函数

$$f(R, r, \theta) \quad (3)$$

を求めることが問題になる。

(3)に対してはここではすでにえられている分布函数 (I) の文献(1))に対して少しの修正をほどこして使うことにする。

まず

$$f(R, r, \theta) dR dr d\theta = G(R) dR \cdot H(r, \theta) dr d\theta \quad (4)$$

とおけるものとする。ここに  $G(R) dR$  はアクセプターから距離  $R$  と  $R+dR$  との間の spherical shell の中に最近接のドナーが1個ある確率をあらわし、 $H(r, \theta) dr d\theta$  はこのドナーからさらに距離  $r$  と  $r+dr$ , および角度  $\theta$  と  $\theta+d\theta$  とでかこまれるドーナツ状の領域にこのドナーに最近接なドナーが1個ある確率をあらわす。ただしここで  $\theta$  は

$$\theta \geq \theta_0 \quad (5)$$

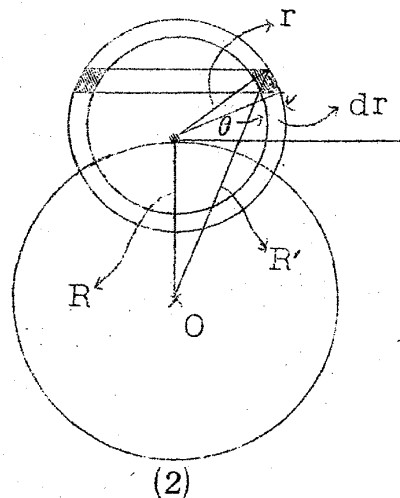
をみたす範囲のみがゆるされる。 $\theta_0$  は

$$R = R' \equiv \sqrt{R^2 + r^2 + 2Rr \sin \theta_0} \quad (6)$$

によつて与えられる。(図(2)参照)

不純物の random な分布を仮定して Poisson の分布則を用いて  $G(R)$  および  $H(r, \theta)$  を求めることにする。

$N_{\min}$  個の cell に  $N_D$  個のドナーが分布している。したがつて Poisson の分布則に



康舜沢

より cell 中心 O から距離 R までの領域 (体積  $\frac{4}{3}\pi R^3$ ) でドナーが一つもない確率は

$$e^{-\frac{4}{3}\pi R^3 N_D}$$

であり、R と R+dR との間にある spherical shell (体積  $4\pi R^2 dR$ ) にドナーが 1 個ある確率は

$$4\pi R^2 dR N_D e^{-\frac{4}{3}\pi R^3 N_D}$$

で与えられる。したがって

$$G(R) dR = 4\pi R^2 N_D dR e^{-\frac{4}{3}\pi R^3 N_D - 4\pi R^2 N_D dR}$$

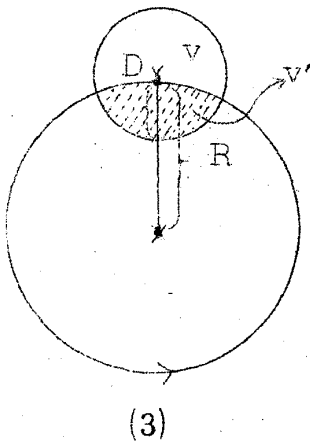
がえられる。ここで  $4\pi R^2 dR N_D$  を  $\frac{4}{3}\pi R^3 N_D$  にくらべて微分だとして無視すれば

$$G(R) dR = 4\pi R^2 N_D e^{-\frac{4}{3}\pi R^3 N_D} dR \quad (7)$$

となる。

次に  $H(r, \theta) dr d\theta$  を求める。

a)  $r < 2R$  の場合



アクセプターに最近接なドナーの位置 D を中心にして半径 r の球のうち図(3)で示した領域 v (球 O より外部の部分) 内に 1 個のドナーもない確率は

$$e^{-v N_D}$$

又さきほどのべた r と r+dr,  $\theta$  と  $\theta+d\theta$  にかこまれたドーナツ状の領域 (体積を dv としておく) に 1 個のドナーが見出された確率は

$$dv \cdot N_D e^{-N_D dv}$$

となる。したがって

$$H(r, \theta) dr d\theta = N_D dv e^{-v N_D - N_D dv}。$$

(7)の場合と同様にして  $N_D dv$  を  $N_D v$  にくらべて無視しうると考えれば

$$H(r, \theta) dr d\theta = N_D dv e^{-v N_D}。$$

しかるに

$$dv = 2\pi r^2 dr \cos \theta d\theta$$

だから

$$H(r, \theta) dr d\theta = 2\pi r^2 \cos \theta N_D e^{-v N_D} dr d\theta。$$

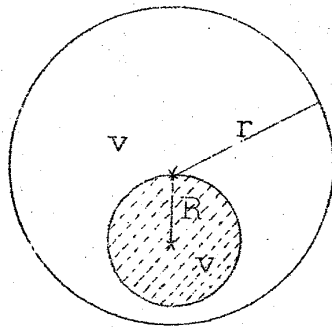
又簡単な幾何学的な考察のもとに計算すれば

$$v = \frac{4\pi}{3} r^3 \left( \frac{1}{2} + \frac{3r}{16R} \right) \quad (8)$$

なることが示される。したがって

$$H(r, \theta) dr d\theta = 2\pi r^2 N_D \cos \theta e^{-\frac{4\pi}{3} r^3 \left( \frac{1}{2} + \frac{3r}{16R} \right) N_D}。 \quad (9)$$

b)  $r > 2R$  の場合



(4)

この場合も同様の計算を行うと

康舜沢

$$v = \frac{4\pi}{3} r^3 - \frac{4\pi}{3} R^3 \quad (10)$$

なることがわかる。したがって

$$H(r, \theta) dr d\theta = 2\pi r^2 N_D \cos \theta e^{-\left(\frac{4}{3}\pi r^3 - \frac{4}{3}\pi R^3\right) N_D} \quad (11)$$

以上をまとめると(4), (7), (9), (11) より

$$f(R, r, \theta) dR dr d\theta$$

$$\begin{aligned} & 8\pi^2 R^2 r^2 N_D^2 \cos \theta e^{-\frac{4}{3}\pi N_D \left(R^3 + \frac{1}{2}r^3 + \frac{3}{16}\frac{r^4}{R}\right)} \\ = & \equiv f_1(R, r, \theta) \quad ; \text{ for } r < 2R \\ & 8\pi^2 R^2 r^2 N_D^2 \cos \theta e^{-\frac{4}{3}\pi N_D r^3} \\ & \equiv f_2(R, r, \theta) \quad ; \text{ for } r > 2R \end{aligned} \quad (12)$$

がえられる。

### § 3 イオン化されたドナー対による ESR line intensity の計算

いろいろな対に対する分布が得られたので、次にこれらのイオン化されたドナー対による ESR line intensity を計算する。そのために  $(R, r, \theta)$  で空間的に配置されているドナー対の ESR スペクトルに対する表式を次にまとめておく。対の2個の核スピンのそろっている場合は

$$\begin{aligned} \pm \frac{1}{2} (A+B) & \equiv \pm X(R, r, \theta) \\ & = \pm \frac{\alpha}{2} (\pi a^{*3})^{-1} (1 - e^{-2R/a^*} + 2ab \times 2e^{-R/a^*}) \end{aligned} \quad (13)$$

核スピンの反対向になっている場合は

$$\pm \frac{1}{2} (A-B) \equiv \pm Y(R, r, \theta)$$

$$= \pm \frac{a}{2} (\pi a^{*3})^{-1} (a^2 - b^2) (1 - e^{-2R/a^*}). \quad (14)$$

ここに

$$a^2 - b^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{1+x^2}} \left[ x + \sqrt{1+x^2} - \frac{1}{x + \sqrt{1+x^2}} \right] \quad (15)$$

$$2ab = \frac{1}{\sqrt{1+x^2}} \quad (16)$$

$$x = \frac{A}{2W} \quad (17)$$

$$A = \frac{e}{K_0} \left[ \frac{1}{k} - \frac{1}{k'} \right] = \frac{e}{K_0} \left[ \frac{1}{k} - \frac{1}{(k^2 + r^2 + 2Rr \sin \theta)^{1/2}} \right] \quad (18)$$

$$W = \frac{e}{\kappa_0 r} \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{r}{a^*} \right)^2 - 1 \right] e^{-r/a^*} \quad (19)$$

$A$  および  $W$  はそれぞれ対の2つの核の位置でのアクセプターによるポテンシャル差および二つの核の間でのドナー電子の波動関数の重なりによるいわゆる resonance energy をあらわす。(論文(I)および論文(II)の文献①参照)

(12), (13) および (14) を用いてイオン化されたドナーの集合による ESR line intensity は

$$I(\omega) = \int dR \int dr \int d\theta f(R, r, \theta) [\delta(\omega - X(R, r, \theta)) + \delta(\omega + X(R, r, \theta)) \\ + \delta(\omega - Y(R, r, \theta)) + \delta(\omega + Y(R, r, \theta))]$$

$$\equiv \int dR \int dr \int d\theta f(R, r, \theta) g(\omega, R, r, \theta)$$

$$= \int_0^{R_0} dR \int_0^{2R} dr \int_{\theta_0}^{\pi/2} d\theta f_1(R, r, \theta) g(\omega, R, r, \theta)$$

$$+ \int_0^{R_0} dR \int_{2R}^{2R_0} dr \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta f_2(R, r, \theta) g(\omega, R, r, \theta) \quad (20)$$



康瞬沢

で与えられる。(20) 式は解析的に初等函数を用いて積分することはできないので数値積分を行つた。その際(20) 式中の  $\delta$  函数を次の Gauss 函数でおきかえて計算をおこなつた。

$$\delta(x) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\pi\epsilon}} e^{-\frac{x^2}{\epsilon}} \quad (21)$$

すなわち

$$\begin{aligned} g(\omega, R, r, \theta) &\rightarrow g_\epsilon(\omega, R, r, \theta) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi\epsilon}} \left[ e^{-\frac{1}{\epsilon}(\omega - X(R, r, \theta))^2} + e^{-\frac{1}{\epsilon}(\omega + X(R, r, \theta))^2} \right. \\ &\quad \left. + e^{-\frac{1}{\epsilon}(\omega - Y(R, r, \theta))^2} + e^{-\frac{1}{\epsilon}(\omega + Y(R, r, \theta))^2} \right] \\ I(\omega) &= \int_0^{R_0} dR \int_0^{2R} dr \int_0^{\pi/2} d\theta f_1(R, r, \theta) g_\epsilon(\omega, R, r, \theta) \\ &\quad + \int_0^{R_0} dR \int_{2R}^{2R_0} dr \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta f_2(R, r, \theta) g_\epsilon(\omega, R, r, \theta) \quad (22) \end{aligned}$$

(22) を Gauss の積分公式 ( $n=10$  の場合) を用いて和の型にかきかえて、東京大学大型計算機 HITAC5020E により数値計算を行つた。Gauss の公式は  $n=10$  の場合であるからスペクトルの 0 から 4A までのあいだにポイントを 1000 個とつたことになり  $\epsilon$  には下限が存在するようになる。即ち大体

$$\epsilon > \frac{4}{1000} = \frac{1}{250}$$

実際  $N_D=10^{17}$ ,  $K=0.3$  についての  $\epsilon$  のいろいろの値をとつて数値計算をしたところ  $\epsilon \sim 1/250$  のあたり以下ではなめらかな曲線はえられないことがわかつた。又  $\epsilon > \frac{1}{100}$  ではとなりあうスペクトルの intensity の間の干渉が強くなりすぎてしまうことがわかる。そこで  $\epsilon = \frac{1}{100} = 0.01$  の値をとつて

$$N_D = 10^{16}, 10^{17}, 10^{18} (\text{cm}^3)$$

の各濃度について

$K=0.3, 0.5, 0.7$

の compensation の度合の場合について数値計算した結果が表にあらわしたようになり、これを曲線であらわしたものが第5図である。

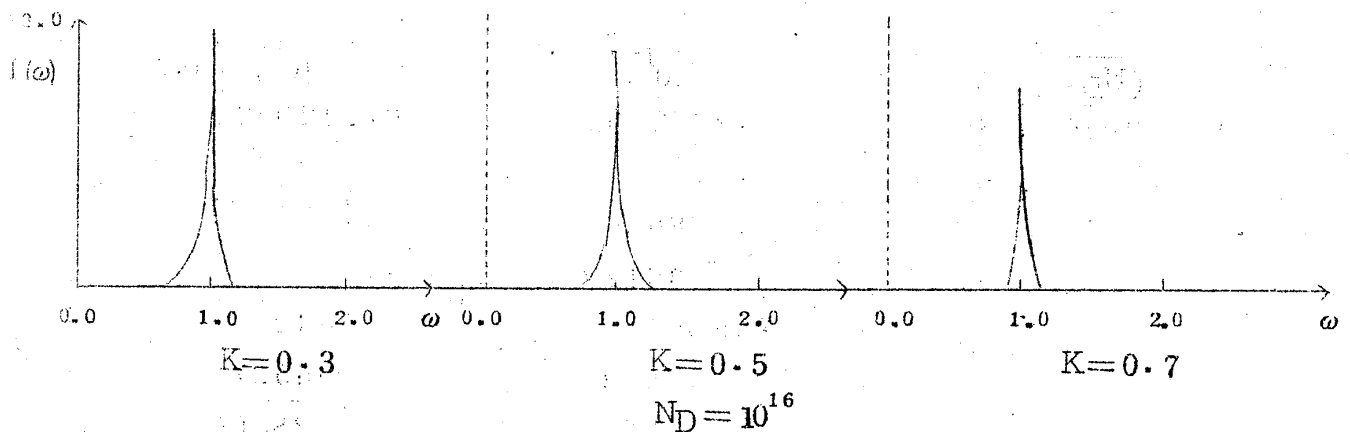
$\omega$	I ( $\omega$ )		
	( $N_D=10^{16}, K=0.3$ )	( $N_D=10^{16}, K=0.5$ )	( $N_D=10^{16}, K=0.7$ )
0.0	0.1020608	0.08024117	0.06472535
0.2	0.05582860	0.05038282	0.04917488
0.4	0.04067991	0.04669224	0.02700000
0.6	0.03388514	0.02808655	0.01785519
0.8	0.09396717	0.4207489	0.04719698
1.0	12.91764	11.43291	9.853642
1.2	0.01863873	0.01616310	0.1389780
1.4	0.0009305507	0.002819676	0.02277435
1.6	0.0006004386	0.0004336573	0.002713957
1.8	0.00003302563	0.00002194213	0.003671400

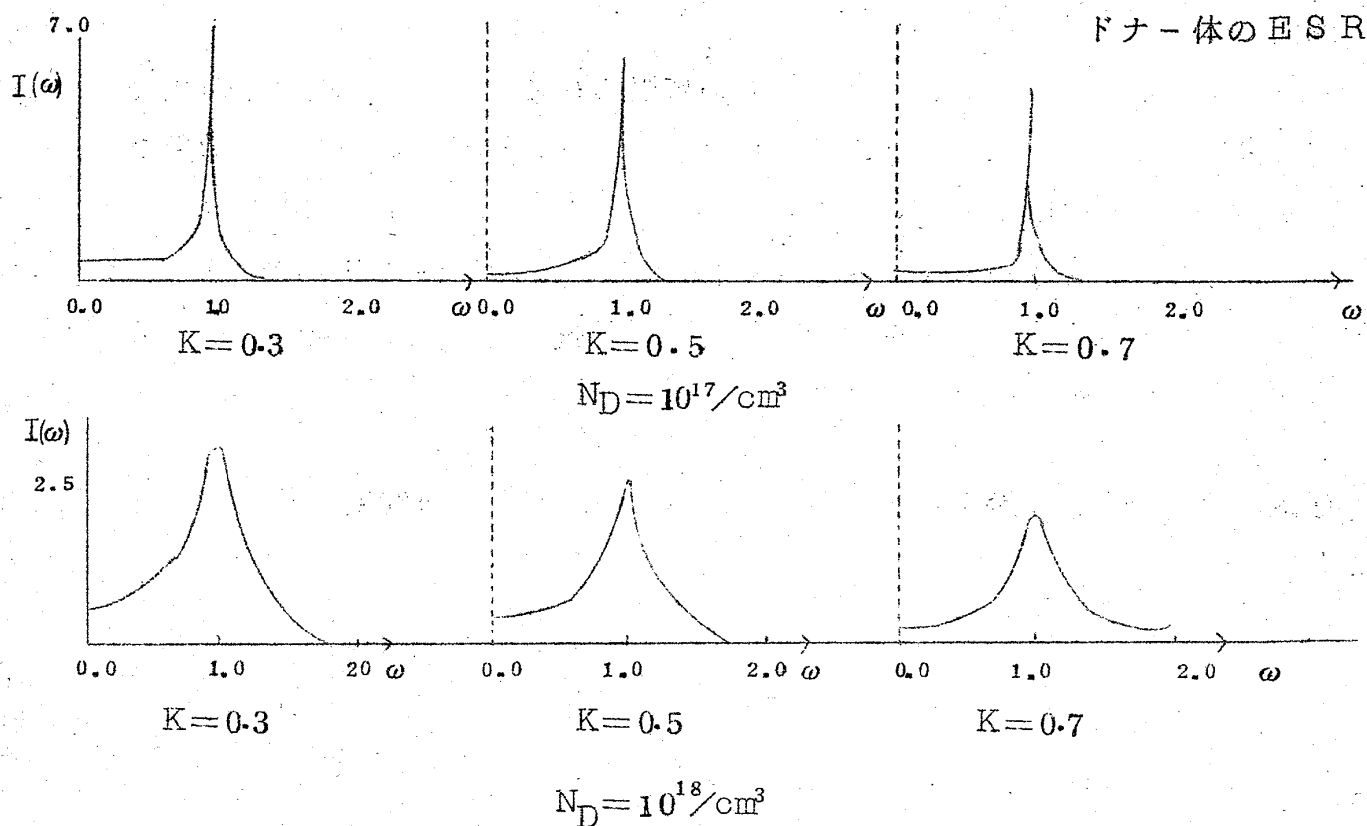
$\omega$	I ( $\omega$ )		
	( $N_D=10^{17}, K=0.3$ )	( $N_D=10^{17}, K=0.5$ )	( $N_D=10^{17}, K=0.7$ )
0.0	0.3535786	0.2782759	0.2120624
0.2	0.3216707	0.2780790	0.2298546
0.4	0.3394457	0.3086203	0.2516308
0.6	0.3133763	0.2736113	0.2147745
0.8	0.7140601	0.6303056	0.5842946
1.0	6.935217	6.145563	5.296527
1.2	0.3768571	0.3222751	0.2728463
1.4	0.04925613	0.04197118	0.04815624
1.6	0.01026946	0.007024365	0.007481874
1.8	0.006446691	0.007036336	0.001877414

康瞬沢

$\omega$	$I(\omega)$		
	$(N_D=10^{18}, K=0.3)$	$(N_D=10^{18}, K=0.5)$	$(N_D=10^{18}, K=0.7)$
0.0	0.4620875	0.3708425	0.3006891
0.2	0.4957093	0.3709648	0.2786845
0.4	0.7316926	0.6164963	0.4709358
0.6	1.026723	0.8697255	0.7442033
0.8	1.257016	1.189310	1.1115403
1.0	2.506749	2.276396	1.952555
1.2	1.512846	1.357715	1.162719
1.4	0.4174708	0.3524169	0.3453983
1.6	0.09814279	0.03442155	0.4767651
1.8	0.06736776	0.05048477	0.3674661

以上の表では $\omega$ の値としては孤立したドナー電子の hyperfine line の位置  $\Delta$  を 1 に規格化してある。又ここで  $N_D=10^{16}/\text{cm}^3$  の場合については  $\epsilon=1/200$  の値についての結果である。 $\epsilon=1/100$ とのちがいは後者では前者よりもやや line が broad なものになるだけのちがいで定性的なちがいはない。後の期会にあらためて  $\epsilon=0.01$  の場合についてしるすことにする。





図(5)

$I(\omega)$  は  $\omega$  に関して偶関数であるから右半分だけをかけた。この図からまず言えることは原理的にはイオン化されたドナー対の ESR スペクトルはドナー電子の Zeeman 遷移点 (これを 0 とおいた) を中心に  $\pm 4A$  (図(5)では  $\pm 4$ ) の範囲に分布していることがいえたのであるが  $\pm 4A$  附近の line intensity は統計分布からおさえられて殆んどゼロであり、さらに  $N_D = 10^{17}/\text{cm}^3$  まではほぼ  $\omega = \pm A$  のあいだにおさえられていてそれより外側では intensity は急激に弱まるということである。  $N_D = 10^{18}/\text{cm}^3$  で  $\omega = \pm A$  の外側にもかなりの強度があらわれはじめる。— 又この図からわかることは  $N_D = 10^{16}/\text{cm}^3$  から  $10^{18}/\text{cm}^3$  にかけて resonance line ははじめ ( $N_D = 10^{16}/\text{cm}^3$ ) 孤立したドナー電子の hyperfine splitting line と同じ位置に鋭い強度をもっていたものが濃度が増大するにしたがつて inhomogeneous broadening をはじめながら  $\pm A$  の両端の間の領域の強度のもりあがり を示しはじめることである。しかしながら実験で観測される broadbackground ほど顕著なもりあがりは見られない。中心位置でのもりあがりには  $\pm A$  の位置での強度をこえることがない。これらのことはここでとりあつかつたものがドナー電

康瞬沢

子の波動函数の static な分布をしたものに限られており、格子振動との相互作用の結果フォノンを放出したり、吸収したりしておこる dynamical な効果である hopping motion を無視したものであることを考えれば十分理解できることがらである。dynamical な hopping motion を考慮すれば中心のもりあがり  $\pm A$  での強度を上まわることが濃度 ( $N_D$ ) 増大にともなつて生じることが予想される。これらの計算については次の期会にゆずることにする。

有益な助言および議論をしていただいた富田先生および研究室の皆様に感謝します。